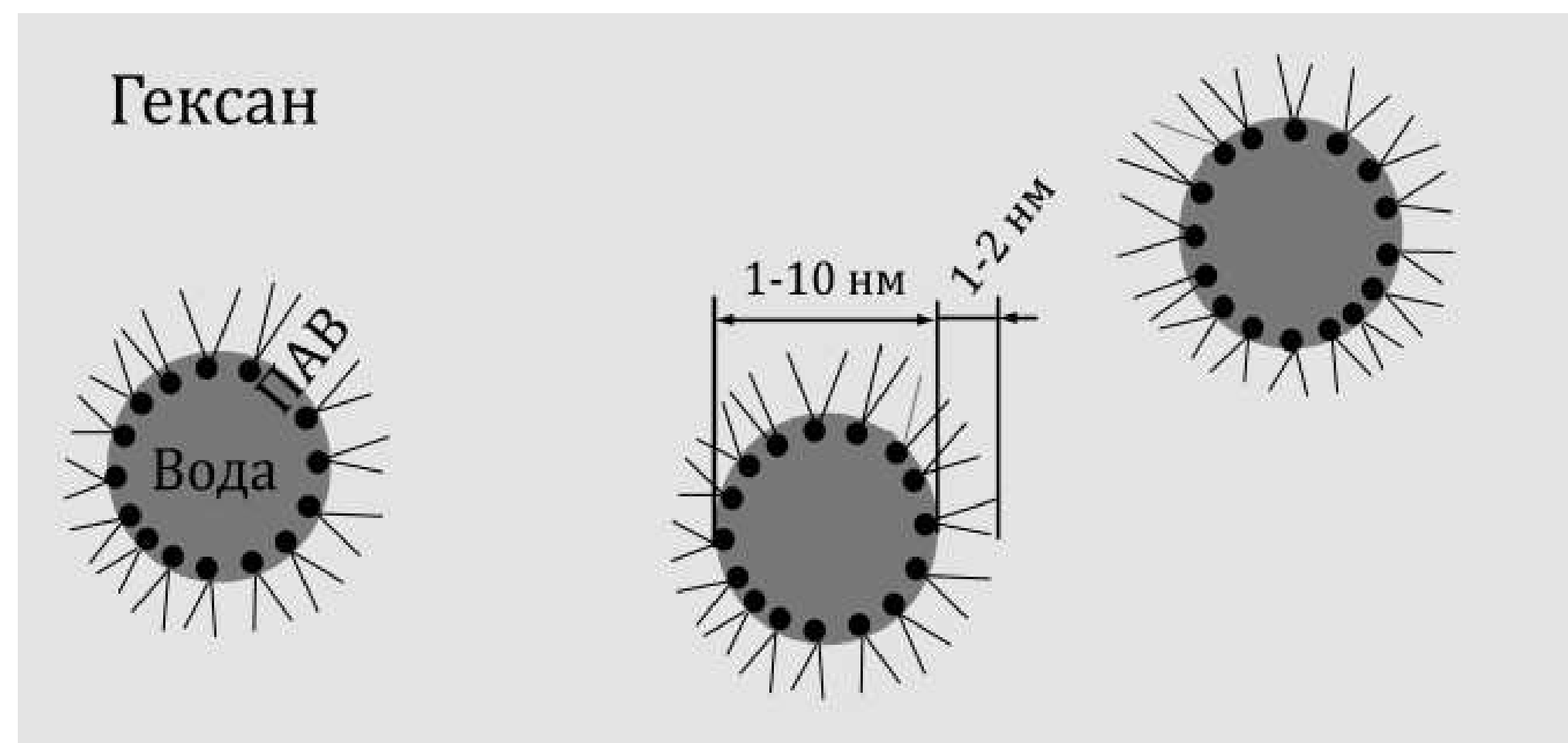


Изучение обратных мицелл методом молекулярной динамики: проблемы после 25 лет исследований

Невидимов А.В. *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Обратные мицеллы:



1. Первое моделирование

В 1988 году были опубликованы результаты первого исследования обратных мицелл методом молекулярной динамики. В той работе была изучена одна обратная мицелла: 36 молекул ПАВ, 72 – воды и 1079 молекул неполярного растворителя. Общее число атомов 1403. Длина траектории $1.6 \cdot 10^{-10}$ с. Расчёт продолжался 22 часа с привлечением 205 процессоров. Сегодня для изучения такой системы на персональном компьютере потребовался бы всего 1 час.

2. Современные возможности

Современные суперкомпьютеры позволяют изучать содержащие обратные мицеллы системы, число атомов в которых достигает $2 \cdot 10^5$, длина траектории $10^{-7} - 10^{-6}$ с, число привлекаемых процессоров может исчисляться тысячами. Поэтому логичен вопрос: возможно ли решить все поставленные перед моделированием задачи относительно исследования обратных мицелл, если воспользоваться всеми современными вычислительными средствами?

3. Проблемы моделирования обратных мицелл

Важным этапом моделирования является построение начальной геометрии системы: выбор количеств молекул ПАВ, воды и неполярного растворителя с последующим расположением этих молекул в системе. На этом этапе кроется первая проблема: сколько выбрать молекул? Пусть в системе заложено x молекул воды и y – ПАВ. При любых x и y в системе сформируется единственный агрегат. Если, при фиксированном x , значение y мало, то агрегат будет иметь сферическую форму и не покрытые ПАВ-ом участки; с увеличением y площадь таких участков уменьшится; с дальнейшим ростом y форма станет сильно несферической. Для каждого ПАВ можно построить функцию $f(x, y)$, которая описывает строение мицеллярного агрегата в зависимости от количеств воды и ПАВ.

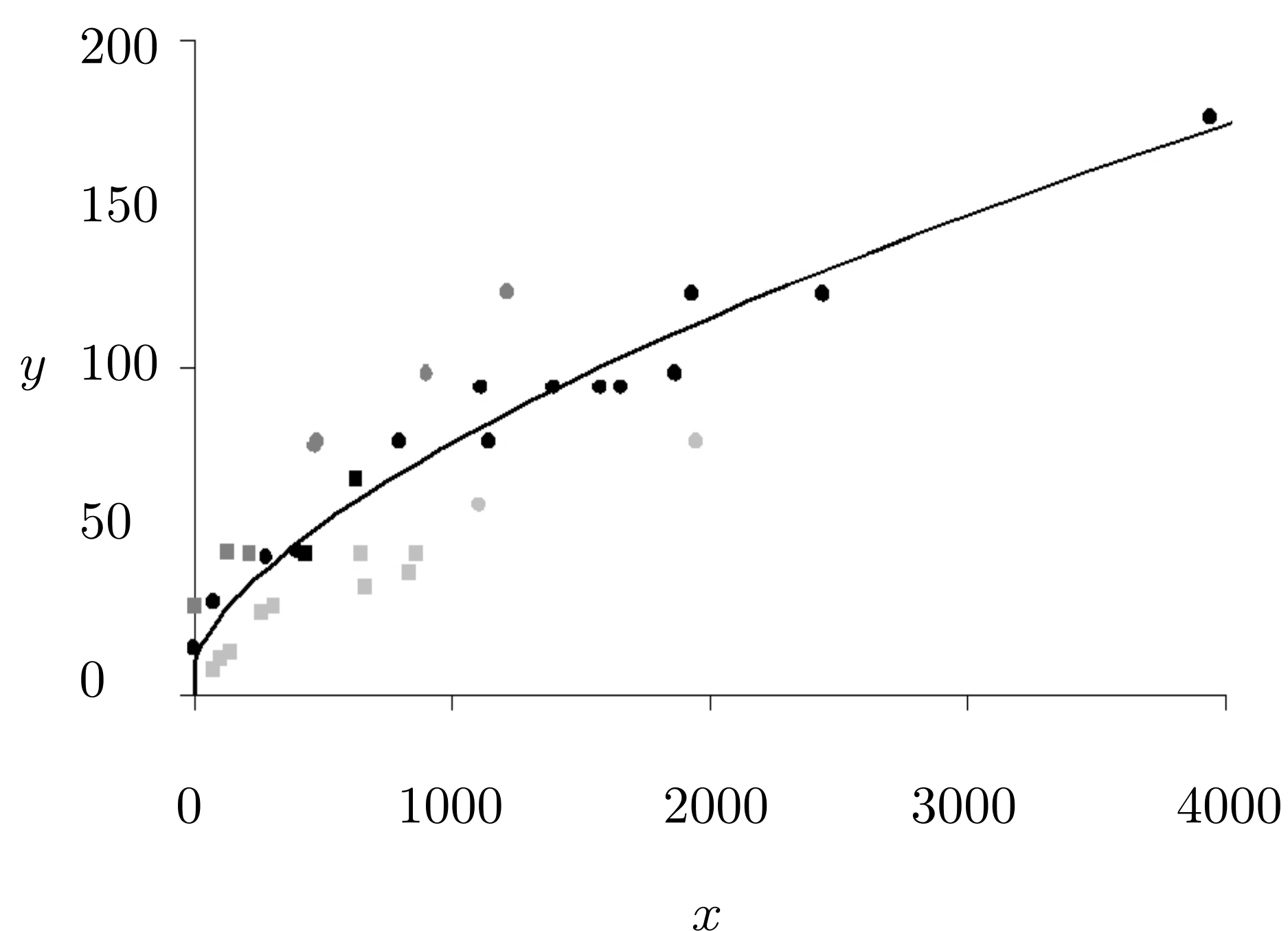
Вторая проблема моделирования состоит в том, что форма обратной мицеллы для произвольного ПАВ неизвестна. Поэтому мы не можем, наблюдая в моделировании за $f(x, y)$, выбрать правильные x и y . Это возможно сделать лишь для обратных мицелл хорошо изученных ПАВ, например для Аэрозоля ОТ.

4. Решение для обратных мицелл Аэрозоля ОТ

Экспериментально надёжно установлено, что форма обратных мицелл Аэрозоля ОТ сферическая. Данный экспериментальный факт был использован в этой работе. Была проведена серия расчётов для обратных мицелл с разными x и y . Значения x , y меняли в широком диапазоне так, чтобы с ростом x увеличивался и y .

Всего было рассмотрено около 30 обратных мицелл Аэрозоля ОТ. В результате моделирования некоторые мицеллы приняли сильно несферическую форму. Форма остальных мицелл была сферической, но часть из них имела не покрытые ПАВ-ом участки.

На рисунке несферические мицеллы показаны тёмно-серым цветом, с непокрытыми участками – светло-серым цветом, остальные мицеллы – чёрным:



Состав обратных мицелл, показанных чёрным цветом, можно приблизить уравнением:

$$x = \frac{a^{1.5}}{6\sqrt{\pi}v_0}y^{1.5} - \frac{v}{v_0}y$$

Эта линия показана на рисунке: a – средняя площадь молекулы Аэрозоля ОТ на поверхности полярного ядра мицеллы ($\approx 0.65 \text{ nm}^2$), v – объём полярной части молекулы Аэрозоля ОТ ($\approx 0.2 \text{ nm}^3$), v_0 – объём молекулы воды ($\approx 0.03 \text{ nm}^3$).

5. Возможные решения для обратных мицелл, форма которых достоверно не известна.

Если экспериментально форма надёжно не установлена, то невозможно проводить отсев обратных мицелл, как для Аэрозоля ОТ. В этом случае, возможно, действенным способом окажется вычисление термодинамических характеристик, например, химического потенциала молекулы ПАВ в зависимости от состава мицеллы. Эти методы сейчас активно развиваются.